

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-116826

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl.

C08L101/00
 B32B 27/36
 C08J 5/18
 C08K 5/3417
 C08K 5/45
 C08L 67/03
 C09K 3/00
 // C08G 63/19
 C08G 63/672

(21)Application number : 09-297697

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 14.10.1997

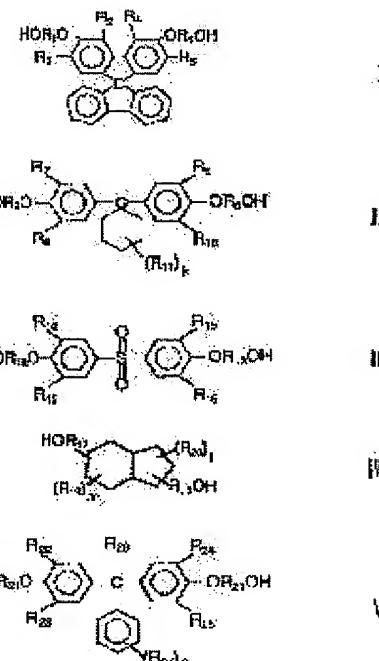
(72)Inventor : ISHIKAWA ATSUSHI
KOIKE SHINKO
SUZUKI YASUKO
SAKURAI KAZURO

(54) FILM INCLUDING TRANSPARENT POLYMER AND PLURAL COLORING MATTERS, AND MULTILAYER FILM OR PANEL INCLUDING THE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain (multi layer) film or panel with stably distributed plural coloring matters without allowing the plural coloring matters to be singly or mutually decomposed or cohered by allowing an absorption layer dispersing the two or more coloring matters to be included in a transparent high molecular resin.

SOLUTION: This film is obtained by including an absorption layer obtained by allowing an absorption layer obtained by dispersing (B) plural coloring matters in (A) a transparent high molecular resin. A polyester containing one or more aromatic diol of formulas I (R1 is a 2-4C alkylene; R2 to R5 are each H, a 1-7C alkyl or the like), II [R6 is a 1-4C alkylene; R7 to R11 are each H, a 1-7C alkyl or the like; (k) is 1-4], III (R12 is a 1-4C alkylene; R13 to R16 are each a 1-7C alkyl, an aryl or the like), IV [R17 and R18 are each a 1-4C alkylene; R19 and R20 are each H, a 1-7C alkyl or the like; (l) and (m) are each 1-8], V [R21 is a 1-4C alkylene; R22 to R27 are each H, a 1-7C alkyl or the like; (n) is 0-5], copolymerized in an molar ratio of ≥ 10 mol.% is preferably used as the component A.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116826

(43) 公開日 平成11年(1999)4月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00
B 32 B 27/36		B 32 B 27/36
C 08 J 5/18	CFD	C 08 J 5/18 C F D
C 08 K 5/3417 5/45		C 08 K 5/3417 5/45

審査請求 未請求 請求項の数 7 FD (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-297697	(71) 出願人 000000952 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(22) 出願日	平成9年(1997)10月14日	(72) 発明者 石川 篤 大阪市西淀川区佃5丁目12番5-805号

(72) 発明者 小池 真弘
大阪市東淀川区菅原4丁目10番28号

(72) 発明者 鈴木 康子
大阪府枚方市東香里元町31-38号

(72) 発明者 桜井 和朗
姫路市西新町117-7

(54) 【発明の名称】 透明な高分子と複数の色素を含むフィルム及び当該フィルムを含む多層フィルム又はパネル

(57) 【要約】

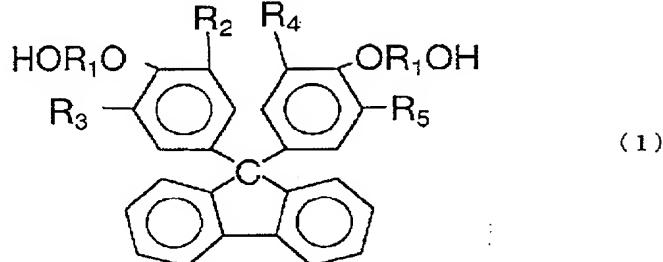
【課題】 透明な高分子と複数の色素を含む安定なフィルム及び当該フィルムを含む多層フィルム又はパネルを提供する。

【解決手段】 透明な高分子と複数の色素を含む安定なフィルム及び当該フィルムを含む多層フィルム又はパネルを提供するにおいて、バインダー樹脂として共重合ポリエステルを使用することにより複数の色素を高濃度になおかつ安定に溶解、分散し、多機能なフィルム及び当該フィルムを含む多層フィルム又はパネルとすること。

【特許請求の範囲】

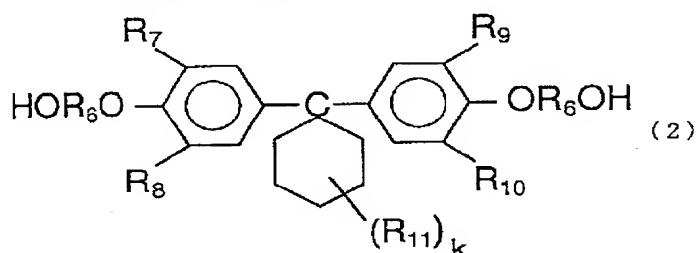
【請求項1】 透明な高分子樹脂中に複数の色素を分散させた吸收層を含む安定なフィルム及び、当該フィルムを含む多層フィルム又はパネル。

【請求項2】 複数の色素を分散させた透明な高分子樹脂において、高分子樹脂が一般式(1)～(6)で表さ*



(R1は炭素数が2から4までのアルキレン基、R2、R3、R4、R5は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、それぞれ※
※れ同じでも異なっても良い。)

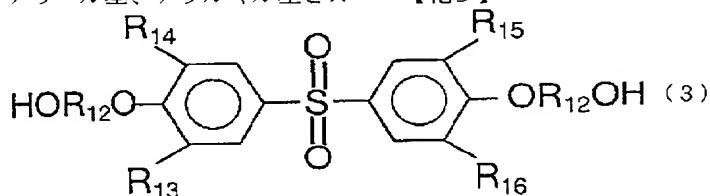
【化1】



(R6は炭素数が1から4までのアルキレン基、R7、R8、R9、R10及びR11は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を★

★表し、それぞれ同じでも異なっても良い。kは1から4の自然数である。)

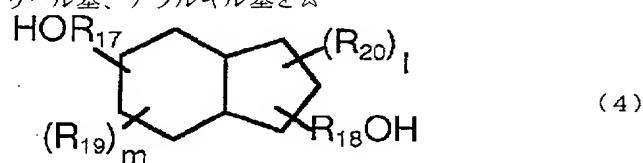
【化2】



(R12は炭素数が1から4までのアルキレン基、R13、R14、R15及びR16は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を☆

☆表し、それぞれ同じでも異なっても良い。)

【化3】

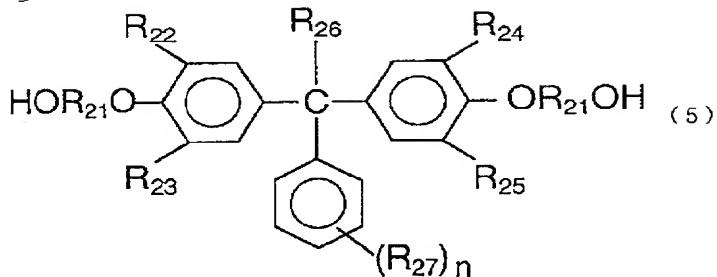


(R17及びR18は炭素数が1から4までのアルキレン基を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。R19及びR20は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、それぞれ同じ◆

◆でも異なっても良い。1及びmは1から8の自然数である。)

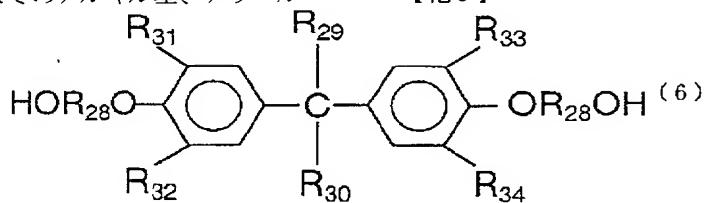
【化5】

3



(R21は炭素数が1から4までのアルキレン基、R22、R23、R24、R25、R26及びR27は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。nは0から5の自然数である。)

【化6】



(R28は炭素数が1から4までのアルキレン基、R29及びR30は炭素数が1から10までのアルキル基を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。R31、R32、R33及びR34は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基であり、それぞれ同じでも異なっても良い。)

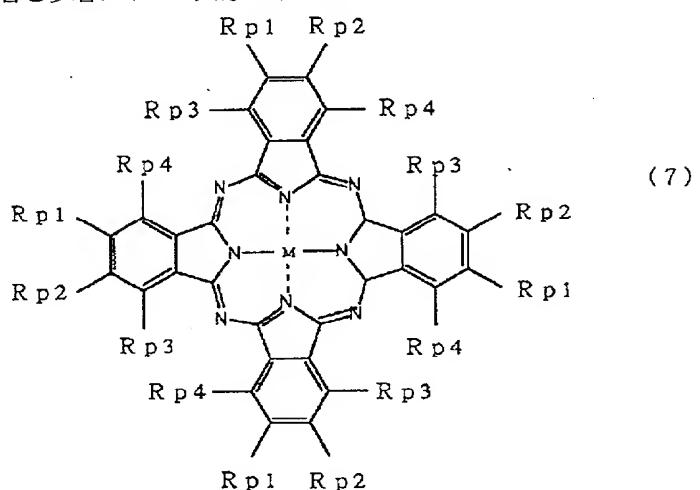
【請求項3】 複数の色素が近赤外線吸収色素及び色調補正用可視吸収色素からなる請求項1又は2記載のフィルム及び、当該フィルムを含む多層フィルム又はパネル

※ル。

20 【請求項4】 近赤外線吸収能を有する色素、色調補正用可視吸収色素、高分子樹脂と溶剤を均一に混合した溶液からキャスト法又は透明フィルム上にコーティング法で得られた請求項1、2、3記載のフィルム。

【請求項5】 近赤外線吸収能を有する色素が、一般式(7)で表されるフタロシアニン系金属錯体

【化7】

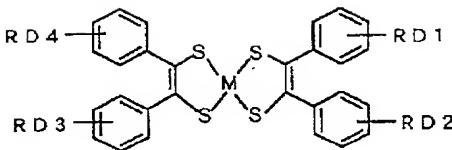


(Rp1～2は水素原子、フッ素原子、置換アルキル基、置換アルコキシ基、チカソアラルキル基、置換アミノ基、置換フェニル基、置換フェノキシ基、置換アミド基、置換メチルフタルイミド基を、Rp3～4は水素原子、フッ素原子を示す。Mは2～6価の遷移金属或いはその酸化物であり、遷移金属としてNi, Co, Fe, ★

★Zn, Sn, V, Si, Pd, Pb, Mn, Cr等が挙げられ、一般に知られているカウンターアニオンが原子価を補うこともあるがこれらに限定されたものではない。)と一般式(8)で表される芳香族ジオール系金属錯体

【化8】

5



(8)

(RD1とRD2は炭素数が1から4までのアルキレン基、アリール基、アラルキル基、フッ素、水素を示し、Mは4配位の遷移金属)と一般式(9)で表される芳香族ジインモニウム化合物

【化2】(RD_i(iは5～12)は炭素数が1から10までのアルキル基、Xは1価又は2価のアニオンでカチオンとアニオンの価数が合うようにする)の少なくとも1種類以上の混合物であることを特徴とする、請求項3、4記載の近赤外線吸収パネル。

【請求項6】請求項3、4、5記載のフィルムと、近赤外線吸収能を有する色素、金属、金属酸化物、金属塩を透明フィルム、パネルに蒸着、スパッタすることにより作成されたフィルム、パネルとを、接着剤で貼り合わせた近赤外線吸収多層フィルム又は近赤外線吸収多層パネル。

【請求項7】透過率が可視光線領域55%以上で、850～1100nmでの近赤外線領域でが20%以下であることを特徴とする、請求項3、4、5、6記載の近赤外線吸収多層フィルム又は近赤外線吸収多層パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は複数の色素を含有する機能性フィルム及び当該フィルムを含む多層フィルム又はパネルに関する。たとえばプラズマディスプレイなどの映像出力装置または照明器具などから発生される近赤外線を吸収し、当該近赤外線領域の光を通信に仕様するリモコン・赤外線通信ポートの誤動作を防ぎ、ひいては、これらの遠隔操作機器で制御する機器の誤動作を防ぐ赤外線吸収フィルム、パネルに関する。更に詳しくは、透明導電体と組み合わせて、近赤外線吸収且つ電磁波遮断効果を有するパネルに関する。又、光学機器の受光素子や撮像素子に使用されているフォトダイオードや固体イメージセンサ(CCD)カメラの受光感度補正や色調補正に用いる近赤外線カットフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】複数の色素を含有する機能性フィルム及び当該フィルムを含む多層フィルム、パネルとしては、例えば、特開平6-214113号公報に記述されているように金属フタロシアニン化合物をメチルメタクリレートのモノマーに溶解させた後に重合させたパネルが知られている。また、フタロシアニン系の化合物やアントラキノン系、シアニン系の化合物を溶融した樹脂中に混練した後に、押し出し成形した近赤外線吸収パネルも知られている。しかし、これらのパネルの製造では高温での溶融押し出しや重合反応の行程を含むために、熱的に*

*不安定であったり、化学反応によって分解・変性するような色素の使用が出来ない、色素を顔料として用いるために数百ミクロン以上の厚膜が必要である等制限が多く、従って、得られるパネルの形状、特性は不満足なものが多い。

【0003】さらに、ディスプレイ等の表示用パネルに使用するためには、色調も重要である。色調を調整するためには、色調補正用吸収層を新たにもうけるか、あるいは同一吸収層に通常数種類の色素を混合することが必要である。前者は工程、構造が複雑になり又、後者は色素の中には他の色素と混在すると特性が変化したり、化学反応等や誘電的相互作用によって特性が変化するものがあり組み合わせる色素が限られる。例えばプラズマディスプレー等に用いる場合には近赤外線吸収色素と色調補正用可視吸収色素が必要となり数種類の色素を混ぜる必要があります上記特性変化が問題となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は特定のポリマーにおいて複数の色素が単独、あるいは相互に分解、凝集することなく安定に染料分散させることを見出すことであり、顔料分散のような制限を受けない機能性フィルムを提供することある。例えば、プラズマディスプレーに用いる場合のように複数の色素を安定に染料分散させ必要とされる近赤外線遮断、可視光透過率、色調、多層パネルにする場合の構造の多様性に対応したフィルムを提供することが挙げられる。

【0005】

【課題を解決するための手段】上述の目的は、透明な高分子樹脂中に複数の色素を安定に染料分散させた吸収層を含むフィルム及び、当該フィルムを含む多層フィルム又は多層パネルにより達成される。即ち、多様な色素の特性に応じた成型法でフィルムを製造し、このフィルムを単独で使用するか或いはフィルム、パネルと貼り合わせる事により製造した多層フィルム又は多層板を得ることにより、目的に応じた特性、構造の多様性に対応可能のことを見出した。例えばプラズマディスプレーに用いる場合のように複数の色素を安定に染料分散させ必要とされる近赤外線遮断、可視光透過率、色調を達成し、なおかつ多層パネルにする場合の構造の多様性にも対応したフィルムを提供することができる。以下本発明を詳しく説明する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を近赤外線吸収フィルム及び当該フィルムを含む多層フィルム、多層パネルを例にとって述べる。近赤外線吸収フィルム及び

当該フィルムを含む多層フィルム、多層パネルは、透明な高分子樹脂中に近赤外線吸収能を有する色素と色調補正用可視吸収色素を分散させた吸収層フィルム及び当該フィルムを含む多層フィルム又は多層板からなる近赤外線吸収パネルである。

【0007】本発明の近赤外線吸収パネルの透明な高分子樹脂中に近赤外線吸収能を有する色素と色調補正用可視吸収色素を分散させた吸収層としては、近赤外線吸収能を有する色素と色調補正用可視吸収色素と高分子樹脂と溶剤を均一に混合した溶液からキャスト法によって成膜されたフィルムや、近赤外線吸収能を有する色素と色調補正用可視吸収色素と高分子樹脂と溶剤を均一に混合した溶液をポリエステルやポリカーボネイトなどの透明なフィルム上にコーティングして得たフィルムあるいは、当該フィルムと他の機能を有するフィルム、パネルを接着剤で貼り合わせた多層フィルム、多層パネルにより達成される。即ち、多様な近赤外線吸収色素の特性に応じた成型法でフィルムを製造し、これらのフィルムを単独で若しくは他の機能を有するフィルム、パネルと貼り合わせる事により、目的に応じた近赤外線遮断率と可視光領域での透過率、色調を調整することができる。

【0008】本発明のごとく近赤外線吸収パネルの吸収層としてキャスト法やコーティング法によって成膜されたフィルムを用いる場合は、成膜を実用的に好ましい条件で行えるので、使用する近赤外線吸収色素が熱分解することなく、一般的な有機溶媒に対して均一分散さえすれば、耐熱性の低い色素でも使用できるため色素の選択幅が拡がるという有利点がある。

【0009】キャスト法やコーティング法で成膜を行う際、色素のバインダーとして用いる透明な高分子樹脂としては、共重合ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、アモルファスポ*

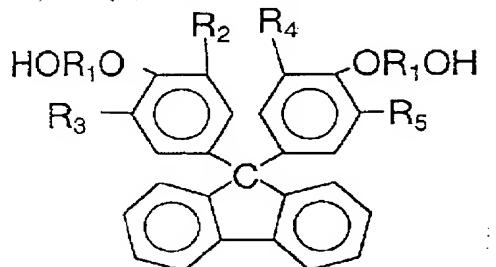
*リオレフィン、ポリイソシアネート、ポリアリレート、トリアセチルセルロース等の公知の透明プラスチックを用いることができる。但し、特に50ミクロン以下の薄いフィルムで目的とする近赤外線の吸収能を得るためにには、色素の種類によって異なるが、1~12wt%（樹脂の固体分に対して）の高濃度まで色素を溶解する必要がある。この様な高濃度の安定な溶液を、通常使用されるバインダー用樹脂、例えばポリカーボネイトやポリスチレン樹脂等からは調製する事が出来ない。例え強制的に溶かし込むことが出来ても、色素の遍在、表面への色素の析出、溶液の凝固等の問題が起これば好ましくない。

【0010】この様に高濃度まで色素を溶解させる用途には、本出願と同一の出願人による特開平06-184288、特開平06-049186、特開平07-149881、特開平08-100053などに記載されているポリエステル樹脂は、本発明の色素を高濃度まで溶かすことができ好ましい。従って、本発明において、高濃度まで色素を溶解させる目的には、この樹脂を用いることが好適である。加えて複数の色素を同一吸収層中に溶解させると色素間の反応や凝集によって長期安定性が低下する傾向が認められるが、この樹脂を用いることにより、複数の色素を同一吸収層に用いて加熱加速試験を行っても色素間の反応、凝集等による劣化は認められず高い耐熱性、長期安定性を有したフィルムを得ることができる。

【0011】上記の樹脂は、一般式（1）～（6）で表される芳香族ジオールを少なくとも1つ含み、そのモル比が10mol以上共重合したポリエステル樹脂である。

【0012】

【化10】



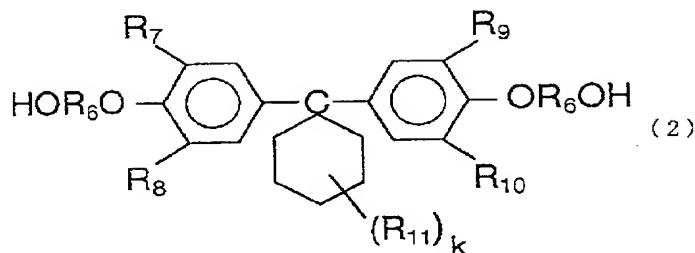
(1)

【0013】（R1は炭素数が2から4までのアルキル基、R2、R3、R4、R5は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を※

※表し、それぞれ同じでも異なっても良い。）

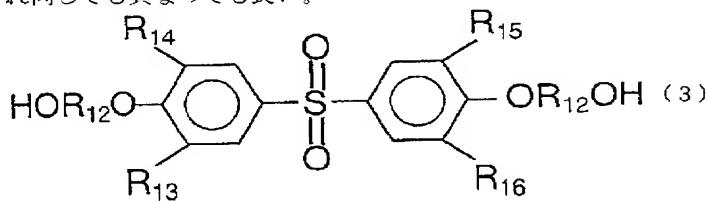
【0014】

【化11】



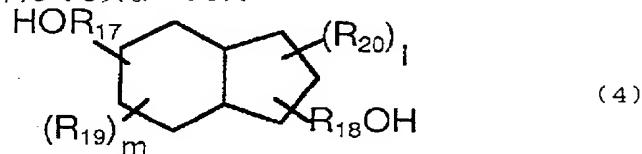
【0015】(R6は炭素数が1から4までのアルキレン基、R7、R8、R9、R10及びR11は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。)*

* kは1から4の自然数である。)
10 【0016】
【化12】



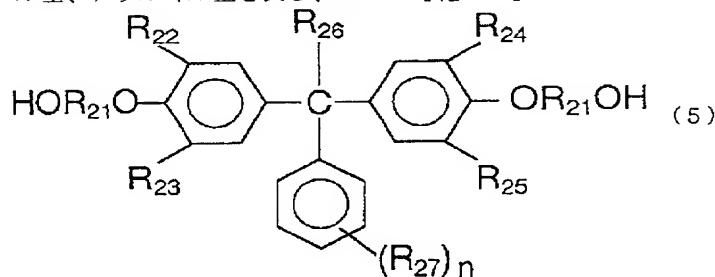
【0017】(R12は炭素数が1から4までのアルキレン基、R13、R14、R15及びR16は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。)*

* 【0018】
【化13】



【0019】(R17及びR18は炭素数が1から4までのアルキレン基を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。R19及びR20は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、★

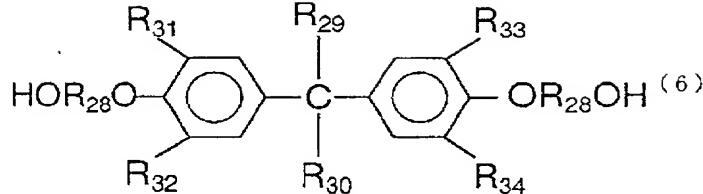
★それぞれ同じでも異なっても良い。i及びmは1から8の自然数である。)
30 【0020】
【化14】



【0021】(R21は炭素数が1から4までのアルキレン基、R22、R23、R24、R25、R26及びR27は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、それぞれ同じで★

☆も異なっても良い。nは0から5の自然数である。)
☆ 【0022】
【化15】

11



12

【0023】(R28は炭素数が1から4までのアルキレン基、R29及びR30は炭素数が1から10までのアルキル基を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。R31、R32、R33及びR34は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基であり、それぞれ同じでも異なっても良い。)

【0024】本発明のポリエステル重合体に供する一般式(1)で表される化合物としては例えば、9,9-ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-フルオレン、9,9-ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル]-フルオレン、9,9-ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジメチルフェニル]-フルオレン、9,9-ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-エチルフェニル]-フルオレン、9,9-ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジエチルフェニル]-フルオレン、等が挙げられ、これらの中でも、9,9-ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-フルオレンが光学特性、耐熱性、成形性のバランスが最も良く特に好みしい。

【0025】本発明のポリエステル重合体に供する一般式(2)で表される化合物としては例えば、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル]シクロヘキサン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジメチルフェニル]シクロヘキサン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-エチルフェニル]シクロヘキサン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジエチルフェニル]シクロヘキサン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-プロピルフェニル]シクロヘキサン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジベンジルフェニル]シクロヘキサン、及びこれらのシクロヘキサンの水素1~4個を炭素数1から7のアルキル基、アリール基、アラルキル基で置換したもの等が挙げられ、これらの中でも、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサンが、好みしい。

【0026】本発明のポリエステル重合体に供する一般式(3)で表される化合物としては例えば、ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-スルファン、ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル]-スルファン、ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジメチルフェニル]-スル*

10 * フォン、ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-エチルフェニル]-スルファン、ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジエチルフェニル]-スルファン、ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-プロピルフェニル]-スルファン、ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジプロピルフェニル]-スルファン、ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソプロピルフェニル]-スルファン、等が挙げらる。

【0027】本発明のポリエステル重合体に供する一般式(4)で表される化合物としては例えば、トリシクロデカンジメチロール、トリシクロデカンジエチロール、トリシクロデカンジプロピロール、トリシクロデカンジブチロール、ジメチルトリシクロデカンジメチロール、ジエチルトリシクロデカンジメチロール、ジフェニルトリシクロデカンジメチロール、ジベンジルトリシクロデカンジメチロール、テトラメチルトリシクロデカンジメチロール、ヘキサメチルトリシクロデカンジメチロール、オクタメチルトリシクロデカンジメチロール、等が挙げられ、これらの中でも、トリシクロデカンジメチロールが好みしい。

【0028】本発明のポリエステル重合体に供する一般式(5)で表されるジヒドロキシ化合物としては例えば、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-1-フェニルエタン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル]-1-フェニルエタン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジメチルフェニル]-1-フェニルエタン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-エチルフェニル]-1-フェニルエタン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジエチルフェニル]-1-フェニルエタン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-プロピルフェニル]-1-フェニルエタン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジベンジルフェニル]-1-フェニルエタン、及びこれらの中心炭素に、炭素数1から7のアルキル基、アリール基、アラルキル基で置換し、且つ、側鎖のフェニル基の水素1~4個を炭素数1から7のアルキル基、アリール基、アラルキル基で置換したものの等が挙げられ、これらの中でも、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-1-フェニルエタンが好みしい。

【0029】本発明のポリエステル重合体に供する一般式(6)で表される化合物としては例えば、2,2-ビ

ス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]アロパン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]ペンタン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-3-メチルブタン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]ヘキサン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-3-メチルペンタン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-3, 3-ジメチルブタン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]ヘプタン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-3-メチルヘキサン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-4-メチルヘキサン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-5-メチルヘキサン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-3, 3-ジメチルペンタン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-3, 4-ジメチルペンタン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-4, 4-ジメチルペンタン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-3-エチルペンタン、等が挙げられ、これらの中でも、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-4-メチルペンタンが、適度に大きな枝分かれした側鎖を有しており、有機溶媒への溶解性の向上の効果が大きく、耐熱性を損なうこともないので特に好ましい。また、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-1-プロパンは、耐熱性、機械強度に優れ、有機溶媒への溶解性も損なわないので特に好ましい。上記のジオール化合物は単独で用いても良いし、必要に応じて2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0030】本発明のポリエステル重合体に供するジカルボン酸としては、通常のポリエステル樹脂に用いられるジカルボン酸が挙げられるが、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 8-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 2-ナフタレンジカルボン酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、1, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 7-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、2, 2'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、メチルコハク酸、2, 2-ジメチルコハク酸、2, 3-ジメチルコハク酸、3-メチルグルタル酸、3, 3-ジメチルグルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボ

酸、2, 3-ジメチル-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等が挙げられる。高耐熱性が重要な場合には、2, 6-ナフタレンジカルボン酸が、成形性が重要な場合にはテレフタル酸が特に好ましい。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、必要に応じて2種類以上併用しても良い。

【0031】本発明のポリエステル重合体は、例えばエステル交換法、直接重合法等の溶融重合法、溶液重締合法、界面重合法等の公知の方法から適宜の方法を選択して製造できる。また、その際の重合触媒等の反応条件も従来通りで良く、公知の方法を用いることができる。

【0032】本発明のポリエステル重合体を溶融重合法のエステル交換法で製造するには、一般式(1)から(6)で表される化合物群のうち、少なくとも1種類以上の化合物を共重合成分として使用するが、使用するジヒドロキシ化合物の合計が、ジオールの10モル%以上、95モル%以下が特に好ましい。10モル%以上であると、有機溶媒への溶解性がより向上する。95モル%以下であれば、溶融重合反応が十分に進行し、自由自在に分子量を調節してポリエステル重合体を重合することができる。ただし95モル%よりも多くても、溶液重合法または界面重合法で重合することによって、重合時間を短縮することができる。

【0033】本発明の樹脂と色素を溶解させる溶媒としては、沸点が実用的に好ましい有機溶剤ならば何れでも良い。この様な汎用的な溶剤としては、クロロフォルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン等の脂肪族ハロゲン化合物、或いは、トルエン、キシレン、ヘキサン、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン等の非ハロゲン系有機溶剤が使われる。

【0034】本発明の樹脂と色素を溶解させる方法としては、通常の搅拌基やニーダーが用いられる。また、高濃度の溶液を調製する場合は、バタフライミキサーやプラネタリーミキサーを用いれば良いが、無論これに限るものではない。

【0035】上記の方法得られた溶液から本発明のフィルムを作る場合は、キャストかコーティング法が好ましい。キャスト法とは、ガラス板か鏡面仕上げをした金属板の上に、溶液を注ぎ一定の隙間を持った棒で溶液をその表面上に延ばした後、乾燥し、適当な方法でフィルムを当該表面より剥離し、完成品を得る方法を指す。無論、この方法を機械化した、いわゆるキャスト機を用いてフィルムを作成しても良い。

【0036】コーティング法とは、フィルム又はパネルの上に本発明の溶液を塗布、乾燥の後に、フィルム層を形成せしめる方法一般のことである。例えば透明または他の機能を付与したフィルムの上にコーティングする場合は、通常のコーティング機が使用できる。この機械

15

は、分速数メートルから数十メートルの早さで動いてい
るフィルム上に、本発明の樹脂と色素を溶解させた溶液
を塗布し、次の乾燥ゾーンで溶媒を除去し、フィルムを
巻き取る一連の工程を行うものである。

【0037】近赤外線吸収パネルに要求される特性とし
て特に重要なものは、近赤外線、具体的には波長850
nmから1200nmにおける光線の吸収性、可視領域、
具体的には400nmから800nmにおける光線の透過性、
および色調が挙げられる。

【0038】これらの特性の中でも近赤外線の吸収性が
最重要であるが、用途によっては他の二つの特性が非常
に重要になる。例えば、映像出力装置から発生される近
赤外線を吸収し、当該近赤外線領域で作動するリモコン
の誤動作を防ぐ近赤外線吸収パネルとして用いる場合に
は、可視領域における透過程はもちろんのこと、特にこの
映像出力装置がカラー仕様である場合には、色調が非
常に重要である。すなわち、全色における色差を極めて
小さくする必要があり、具体的にはニュートラルグレー
又はブルー系グレーの色調を有さなければならない。この
場合には色調補正用可視吸収色素を巧妙に配合する必
要がある。

【0039】従来の方法では、透明高分子樹脂と近赤外
吸収能のある色素、色調補正用可視吸収色素を混練後、
熱溶融押し出し成形したり、低分子中に色素を取り込み
重合する方法により近赤外線吸収パネルを得ていたが、
これらの場合では、色素としては熱分解しないものしか
使用できず、選択幅が狭くなり、上述の特性を発現させ
ることが極めて困難になる。

【0040】一方、本発明の近赤外線吸収パネルは、キ
ャスト法により成膜したフィルムを使用でき、耐熱性の
低い色素も使用できるため、色素の選択幅が広いとい
う点で効果的である。また、前述のポリエステル重合体を
バインダーとして用いた場合複数の近赤外、可視吸収色
素間の化学反応による分解、凝集を抑制でき、色素選択
幅が広く、長期間安定なフィルムを作製できる点で好ま
しい。

【0041】本発明の近赤外線吸収パネルの吸収層に用
いる近赤外線吸収色素としては、近赤外領域に吸収を有
する色素であるならばいずれでもよく、ポリメチン系色
素（シアニン色素）、フタロシアニン系、ジチオール金
属錯塩系、ナフトキノン、アントロキノン、トリフェニ
ルメタン系、アミニウム（あるいはアルミニウム）系、
ジインモニウム系などが用いられる。

【0042】この中でも一般式（8）で表される芳香族
ジチオール系金属錯体

【0043】

【化式16】

【0044】（R D 1とR D 2は炭素数が1から4まで
のアルキレン基、アリール基、アラルキル基、フッ素、
水素を示し、Mは4配位の遷移金属）と、一般式（9）

16

で表される芳香族ジインモニウム化合物

【0045】

【化式17】

【0046】（R D i（iは5～12）は炭素数が1か
ら10までのアルキル基、Xは1価のアニオン）、及び
一般式（7）で表されるフタロシアニン系の色素

【0047】

【化式18】

【0048】（R p 1～2は水素原子、フッ素原子、置
換アルキル基、置換アルコキシ基、チカンアラルキル
基、置換アミノ基、置換フェニル基、置換フェノキシ
基、置換アミド基、置換メチルフルイミド基を、R p
3～4は水素原子、フッ素原子を示す。Mは2～6価の
遷移金属或いはその酸化物であり、遷移金属としてN
i, Co, Fe, Zn, Sn, V, Si, Pd, Pb,
Mn, Cr等が挙げられ、一般に知られているカウンタ
ーアニオンが原子かを補うこともあるがこれらに限定さ
れたものではない。）の3種類がきわめて有効である。
この内から少なくとも1種類以上を用いて近赤外吸収能
を付与し、更に色調補正用可視吸収色素を組み合わせる
ことによって色調を自由に調整できることができる。

【0049】上記の芳香族ジチオール系金属錯体とは、
ニッケル ビス-1、2-ジフェニル-1、2-エテエ
ンジチオラト及びその二つの芳香環の水素を炭素数が1
から4までのアルキレン基、アリール基、アラルキル
基、フッ素等の基で置換した化物であり、例えは化学式
(10)から(11)で表される化合物を使用する事が
できるが、無論これに限るものではない。さらに上述の
化合物のイオン化合物、例えは化学式(12)で表され
る化合物も使用する事ができるが、無論これに限るもの
ではない。本発明に使用されるカウンターカチオンは化
学式(12)に使用されているテトラブチルアンモニウ
ムイオン以外の1価のカチオンならどれでも良く、例え
ば公知文献である「機能性色素の開発と市場動向（シ
エムシー）」に記載されている様なカチオンであればい
ずれでも良い。上述の化合物の金属のニッケルに替えて
4価の遷移金属ならどれでも良く、例えは、チタン、バ
ナジウム、ジルコニウム、クロム、モリブデン、ルテニ
ウム、オスニウム、コバルト、白金、パラジウムなどで
ある。

【0050】

【化式19】

【0051】

【化式20】

【0052】

【化式21】

【0053】この色素は850から900nmまでの吸
収が強く、リモコン等に使用される近赤外線の波長の光
を遮断し、リモコン誤動作の防止に効果的である。この
色素は、下に詳しく述べるいわゆる低放射ガラス、I

T〇タイプの電磁波吸収層と重ね合わせて多層パネルを形成したときに、より効果的に近赤外線の遮断をする。

【0054】一般式(9)

【0055】

【化式22】

【0056】(RDi (iは5~12)は炭素数が1から10までのアルキル基、Xは1価のアニオン)で表される芳香族ジインモニウム化合物とは、例えば、化学式(13)から(15)で表される化合物を使用する事ができるが、無論これに限るものではない。1価のアニオンとしては下式の六フッ化アンチモン以外に、例えば、六フッ化リン、四フッ化ホウ素、過塩素酸イオンなどが好ましく用いられる。

【0057】

【化式23】

【0058】

【化式24】

【0059】

【化式25】

【0060】この色素は1000nm前後の吸収が強く、リモコン等に使用される近赤外線の波長の光以外に、将来使用が見込まれるコンピューター通信の波長の光をも遮断し、この誤動作の防止に効果的である。この色素は、下に詳しく述べるメッシュやエッチングタイプの電磁波吸収層と重ね合わせて多層パネルを形成したときに、より効果的である。

【0061】一般式(7)(Rp1~2は水素原子、フッ素原子、置換アルキル基、置換アルコキシ基、チカルアラルキル基、置換アミノ基、置換フェニル基、置換フェノキシ基、置換アミド基、置換メチルフタルイミド基を、Rp3~4は水素原子、フッ素原子を示す。Mは2~6価の遷移金属或いはその酸化物であり、遷移金属としてNi, Co, Fe, Zn, Sn, V, Si, Pd, Pb, Mn, Cr等が挙げられ、一般に知られているカウンターアニオンが原子かを補うこともあるがこれらに限定されたものではない。)で表されるフタロシアニン系化合物を使用する事ができるが、無論これに限るものではない。中心の金属は2~4価の遷移金属あるいは酸化物であり、Cl-, Br-, 六フッ化アンチモン酸イオン、六フッ化リン酸イオン、四フッ化ホウ素酸イオン、過塩素酸イオン等のカウンターアニオンが原子価を補うこともある。遷移金属原子として具体的にはNi, Co, Fe, Zn, Sn, V, Si, Pb, Ti, Mn, Pd, Cr, 等が挙げられる。

【0062】これらの近赤外吸収色素と併せて色調補正用色素を用いて色調を調節する事も可能である。このような色調補正用色素としては、長期間安定であり前述の溶媒やポリマーに可溶で、可視光吸収帯が狭くそれ以外の波長での透過率が高いものが好ましい。シアニン系色素、キノン系色素、アゾ系色素、インジゴ系色素、ポリ

エン系色素、スピロ系色素、ポルフィリン、フタロシアニン系色素等が挙げられるがこれに限ったものではない。

【0063】本発明の近赤外線吸収フィルムは他の近赤外線吸収能を有するフィルム又はパネル、或いは特定の機能を付与したフィルム又はパネルと組み合わせて、近赤外線吸収多層フィルム又は近赤外線吸収多層パネルの形態をとってもかまわない。特定の機能としては、電磁波吸収能、反射防止能、形状保持能等が挙げられ、本発明の近赤外線吸収フィルムとこれら特定の機能を付与した層を有するフィルム又はパネルを複数併用した多層フィルム又は多層板として使用する事も可能である。

【0064】この近赤外線吸収多層フィルム又は近赤外線吸収多層パネルを作成するにあたり、予め成形した近赤外線吸収能を有する板又はフィルムに適当な方法にて貼り合わせる必要がある。これには透明で接着力の高い高分子系接着剤が好ましく用いられる。この様な高分子系接着剤としては例えば2液のエポキシ系の接着剤や、不飽和ポリエステル、ウレタン系の接着剤、フェノール樹脂系の接着剤、ビニル樹脂やアクリル酸系の接着剤が挙げられる。

【0065】反射防止層は表面反射を防ぎ、光線透過率を上げると同時に「ギラツキ」を防止する。

【0066】電磁波吸収層としてポリエステルフィルムやガラス板、アクリルやポリカーボネイトの板に導電性物質を蒸着処理した材料、スクリーン印刷等で導電性の塗料をメッシュ状に印刷した材料或いは金属、導電性繊維等のメッシュ材料が、好ましく用いられるが、無論これに限るものではない。形状保持層の機能は、近赤外線吸能を有する層の機械強度が低く形状維持が困難な場合に、パネル全体の形状を維持することである。さらに、パネル全体の耐熱性や表面の対磨耗性を上げる機能もある。形状保持層に好ましく用いられる材料としては、透明な樹脂又はガラスであればいずれでも良く、通常、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエチレンが好ましく用いられる。特にポリカーボネイトは耐熱性の向上の観点より、ポリメチルメタクリレートは透明性と耐磨耗性の観点より好ましく用いられる。また、強度や耐熱性が求められる場合には、ガラスが好ましい。

【0067】上述した電磁波吸収層の透明導電性層としては、ガラスに透明誘電体(金属薄膜/透明誘電体)n(n=1~3)を蒸着したいわゆる熱線反射ガラスを用いることができる。このガラスは、建築物の外装材や窓ガラス、自動車の窓ガラス、航空機のガラスに広く使用されている。これに使用される透明誘電体としては、酸化チタン、酸化ジルコニア、酸化ハフニウム、酸化ビスマス等が好ましく用いられる。また、金属薄膜としては、金、白金、銀、銅、が好ましく用いられる。さらに、金属薄膜との替わりに、窒化チタン、窒化ジルコニ

ア、塗化ハフニウムが好ましく用いられる。

【0068】電磁波吸収層の透明導電性層としては、さらに、透明酸化導電皮膜をコーティングしたものも用いることができる。この様な酸化物としては、フッ素をドープした酸化錫、スズをドープした3酸化2インジウム(ITO)、アルミニウムをドープした酸化亜鉛等が好ましく用いられる。

【0069】電磁波吸収層の透明導電性層に上述した蒸着層を使用する場合は、それに対応した近赤外線吸収フィルムを使用する必要がある。例えば、熱線反射ガラスでは 1200 nm を越す波長での吸収または反射があるため、色素はそれ以外の波長での吸収を受け持つことになる。無論、熱線反射ガラスの材質によって吸収特性が異なるため、色素の組み合わせや濃度を制御して相手に合わせる必要がある。これには、上述した本発明の色素の内、芳香族ジチオール系金属錯体、好ましくは、芳香族ジチオール系ニッケル錯体、最も好ましくは、ニッケル、ビス1, 2-ジフェニル-1, 2-エテエンジチオラト、若しくは、ニッケル、ビス1, 2-ジフェニル-1, 2-エテエンジチオラトのベンゼン環の水素をフッ素かメチル基に置き換えたもの及び急峻な吸収を有するフタロシアニン系の色素が使用される。さらに、色調を整えるために可視吸収色素を添加しても良い。

【0070】本発明の近赤外線吸収フィルムが $10\mu\text{m}$ で上述の電磁波吸収層の導電層に近赤外線反射特性がある熱線反射ガラスの場合、透明な高分子樹脂に対してジチオール金属錯体をa重量%、フタロシアニン系色素をb重量%、ジインモニウム系色素をc重量%、配合したとする。この場合本発明の近赤外吸収層が $10\mu\text{m}$ の場合、色素が有效地に作用する範囲は、 $0.1 \leq a \leq 5$ 、 $0.0.01 \leq b \leq 2.0$ 、 $0.1 \leq c \leq 3.0$ 、好ましくは $0.5 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.01 \leq b \leq 2.0$ 、 $0.2 \leq c \leq 2.0$ である。つまり $0.21 \leq a+b+c \leq 10.0$ で配合することが好適である。それらをキャスト法、コーティング法、溶融押し出し法、モノマーに配合してからの重合法等で成膜する。上記の範囲外、 $a+b+c < 0.21$ で配合し、成膜した場合、可視光透過性は高いが、近赤外線吸収性が低く近赤外線遮断フィルターとしての効果がなく好ましくない。 $a+b+c > 10.0$ で配合し、成膜した場合、近赤外線吸収性は高いが可視光透過性が低くなり光学フィルターとして使用することが出来ない。本発明の近赤外吸収層が変わった場合上記値は反比例して変化する。

【0071】電磁波吸収層の透明導電性層に上述した、メッシュタイプを用いる場合は、メッシュに近赤外の吸収が無いために、目的とする波長の吸収は全て色素で行わなくてはならない。また、電磁波吸収層を兼ね備えない場合も同様である。この様な色素としては、芳香族ジインモニウム化合物と芳香族ジチオール系金属錯体、フタロシアニン系化合物の混合物が好ましく用いられる。

芳香族ジチオール系金属錯体は上述した通り、芳香族ジチオール系ニッケル錯体、最も好ましくは、ニッケル、ビス1, 2-ジフェニル-1, 2-エテエンジチオラト、若しくは、ニッケル、ビス1, 2-ジフェニル-1, 2-エテエンジチオラトのベンゼン環の水素をフッ素かメチル基に置き換えたものが使用される。また、芳香族ジインモニウム化合物としては、カウンター-アニオンが、6フッ化アンチモン若しくは、6フッ化砒素、パークロライド、4フッ化ホウ素が好ましい。さらに、色調を整えるために可視吸収色素を添加しても良い。

【0072】本発明の近赤外線吸収フィルムが $10\mu\text{m}$ で電磁波吸収層の導電層に近赤外線反射特性がない場合、透明な高分子樹脂に対して上記同様、ジチオール金属錯体をa重量%、フタロシアニン系色素をb重量%、ジインモニウム系色素をc重量%、アミニウム系色素をd重量%、配合したとする。本発明で好ましく使用する範囲は、 $0.1 \leq a \leq 3.0$ 、 $0.01 \leq b \leq 2.0$ 、 $0.1 \leq c \leq 7.0$ 、さらに好ましくは $0.5 \leq a \leq 2.0$ 、 $0.01 \leq b \leq 1.0$ 、 $1.0 \leq c \leq 3.0$ である。つまり $0.21 \leq a+b+c \leq 12.0$ で配合することが好適である。それらをキャスト法、コーティング法、溶融押し出し法、モノマーに配合してからの重合法等で成膜する。上記の範囲外、 $a+b+c < 0.21$ で配合し、成膜した場合、可視光透過性は高いが、近赤外線吸収性が低く近赤外線遮断フィルターとしての効果がなく好ましくない。 $a+b+c > 12.0$ で配合し、成膜した場合、近赤外線吸収性は高いが可視光透過性が低くなり光学フィルターとして使用することが出来ない。本発明の近赤外吸収層が変わった場合上記値は反比例して変化する。

【0073】次に、本発明の実施形態を図1にて具体的に説明する。

【0074】図中のA～Cの2は透明な樹脂又はガラスからなる形状保持層で、4、5は近赤外線吸収フィルムからなる近赤外線吸収層である。1は反射防止層で、3は電磁波吸収層および近赤外線吸収層を兼ねた蒸着層であり、ポリエステルのフィルムに蒸着したものか、直接にガラスの上に蒸着したものである。4はコーティング法にてフィルム成膜した層、5はキャスト法によって成膜されたフィルム、6は金属、金属酸化物、金属塩を透明プラスチックフィルムに蒸着することにより作成されたフィルム若しくは、近赤外線吸収能を有する色素と色調補正用可視吸収色素とモノマーを均一に混合した混合物を重合または固化することにより作成されたフィルム又はパネルである。

【0075】図中のAは、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ガラス等の形状保持層2に透明導電層3を蒸着し、コーティングフィルム(又はキャストフィルム)からなる吸収層4を電磁波吸収層の下に張り付けた場合の本発明の実施形態を示している。

21

【0076】図中のBは1は反射防止層であり、形状保持層2に透明導電層3を蒸着し、コーティングフィルム（又はキャストフィルム）からなる吸収層4を電磁波吸収層の下に張り付け、さらに、強度を出すために、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ガラス等の形状保持層2を張り付けた本発明の実施形態を示している。4の層を固定するには例えば、ガラスの飛散防止を兼ねたウレタン等の接着剤で2、3、4、2の層を固定しても良い。図中のCはキャスト法にて作製された本発明の近赤外吸収フィルムらに透明導電層3を蒸着し更に反射防止層を張り付けた本発明の実施形態を示している。

【0077】

【本発明の効果】本発明により、ポリマーを選ぶことにより色素の溶解度を上げ、高濃度に色素を含有したフィルムを作製することができる。また、複数の色素を同一層に含有させることによって多機能を持たせることができ、色素間の反応、凝集による特性の劣化を防ぐことができる。キャスト法、コーティング法を用いることにより通常熱分解を起こす色素も用いることが可能となり色素の選択性があがる。近赤外線吸収能に限った場合、目的に応じた近赤外線遮断率、可視領域透過率、色調を有したフィルムを供給することができ、なおかつ要求される形態に合わせて多層フィルム、パネルとすることができる。以上有効性と新規性は実施例にて具体的に説明する。

【0078】

【実施例】実施例における、近赤外線遮断率、可視領域透過率、色調、加熱試験保持率は次に示す方法によって評価した。

【0079】近赤外線遮断率Tr

分光光度計（日本分光社製best V-570）にて、波長850nm～1200nmにおける光線透過率の平均値（Tr%）を測定し、(100-Tr)で近赤外線遮断率（Tr）を評価した。

【0080】可視領域透過性Tv

近赤外線遮断率測定と同じ分光光度計にて、波長450nm～700nmにおける平均光線透過率Tv %を測定し、これを可視光線透過率とした。

【0081】色調評価

本発明にて作製したフィルム、又は当該フィルムを含む多層フィルム、パネルを白板上に置き、目視観察を行った。

【0082】耐熱試験保持率Rt

耐熱試験は近赤外吸収フィルム或いは当該フィルムを含んだ多層パネルを通常雰囲気下80°Cで7時間保存を行い、近赤外線遮断率と同じ分光光度計にて近赤外線遮断率（Trt）の耐熱試験保持率Rtを以下の式によって求め評価を行った。

【0083】 $Rt = Trt / Tr0 \times 100$ (Tr0

22

は初期近赤外線遮断率)

【0084】実施例1

(1) テレフタル酸ジメチル（DMT）0.4mol、エチレングリコール（EG）0.88mol、ビス9,9-ビス-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン（一般式(1)においてR1はエチレンR2～R9は水素原子、BPEF）0.28molを原料として通常の溶融重合でフルオレン系共重合ポリエステル（BPEF70mol%）を得た。そのフルオレン系共重合ポリエステルは極限粘度[η]=0.42、分子量Mw=45000、ガラス転移温度Tg=140°Cであった。

(2) 実施例1(1)で得られたフルオレン系共重合ポリエステルに対してニッケル、ビス1,2-ジフェニル-1,2-エテンジチオラト（みどり化学社製MIR101）を0.056重量%、フタロシアニン系色素（日本触媒社製イーエクスカラー801K）を0.032重量%、フタロシアニン系色素（日本触媒社製イーエクスカラー803K）を0.024重量%、ジインモニウム系色素（日本化薬社製IRG022）0.224重量%と、アントラキノン系可視吸収色素（大日精化工業社製色素A）0.004重量%を塩化メチレンに分散、溶解し、キャスト法によって製膜した厚さ150μmのフィルムを得た。

(3) 得られたフィルムを厚さ1mmのポリメチルメタクリレート基板でエポキシ系接着剤を用いて両面から挟み込み、更にその片面に近赤外線吸収能を兼ねた電磁波吸収能のある銀錯体（ITO／銀+白金／ITO）を透明ポリエステル上に蒸着して得た厚さ100μmのフィルムを貼りつけ、図中Aの形態の近赤外線吸収パネルを作製し、特性を評価した。

【0087】このパネルの分光スペクトルの経時変化を図2Aに示す。このパネルのTrは95%と良好だった。また、Tvは60%と透過性は良好であった。また色調はニュートラルグレーであり良好であった。また1200時間後においても耐熱試験保持率R1200は99.2%と高い値だった。

【0088】実施例2

実施例1の(1)で得られたフルオレン系共重合ポリエステルに対してニッケル、ビス1,2-ジフェニル-1,2-エテンジチオラト（みどり化学社製MIR101）を1.40重量%、フタロシアニン系色素（日本触媒社製イーエクスカラー801K）を0.80重量%、フタロシアニン系色素（日本触媒社製イーエクスカラー803K）を0.60重量%、ジインモニウム系色素（日本化薬社製IRG022）5.60重量%、アントラキノン系可視吸収色素（大日精化工業社製色素A）0.10重量%をテトラヒドロフランに溶解し、125μmのポリエステルフィルム（東洋紡社製コスモシャインA4100）上にコーティング法にて6μmの吸収層

を形成した。

【0089】このパネルのTrは95%と良好だった。また、Tvは63%と透過性は良好であった。色調はニュートラルグレーであり、1200時間後においても耐熱試験保持率R₁₂₀₀は99.0%と高い値だった。

【0090】比較例1

実施例2の溶解させた色素群の中から、アントラキノン系可視吸収色素（大日精化工業社製色素A）のみを除いた近赤外線吸収フィルムを作成し、特性を評価したところ緑色を帯びたグレー色になり色調が悪かった。

【0091】実施例3

(1) 実施例1の(1)においてビス9, 9-ビス-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン(BPEF)0.28molを0.08molに変えて同様に重合しフルオレン系共重合ポリエステル(BPEF=20mol%)を得た。そのフルオレン系共重合ポリエステルは分子量Mw=43000、ガラス転移温度Tg=104°Cであった。

【0092】(2) 実施例3(1)で得られたフルオレン系共重合ポリエステルに対して溶媒をクロロホルムに換える以外は実施例2と同様にして近赤外線吸収フィルムを得た。

【0093】このパネルのTrは93%と良好だった。また、Tvは62%と透過性は良好であった。色調はニュートラルグレーで良好であり、1000時間後においても耐熱試験保持率R₁₀₀₀は98.8%と高い値だった。

【0094】実施例4

(1) 実施例1の(1)においてビス9, 9-ビス-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン(BPEF)0.28molを0.36molに変えて同様に重合しフルオレン系共重合ポリエステル(BPEF=90mol%)を得た。そのフルオレン系共重合ポリエステルは分子量Mw=43000、ガラス転移温度Tg=148°Cであった。

【0095】(2) 実施例3(1)で得られたフルオレン系共重合ポリエステルに対して実施例2と同様にして近赤外線吸収フィルムを得た。このパネルのTrは95%と良好だった。また、Tvは64%と透過性は良好であった。色調はニュートラルグレーで良好であり、1000時間後においても耐熱試験保持率R₁₀₀₀は98.6%と高い値だった。

【0096】実施例5

実施例1の(1)で得られたフルオレン系共重合ポリエステルに対してニッケル、ビス1, 2-ジフェニル-1, 2-エテンジチオラト（みどり化学社製MIR101）を1.50重量%、フタロシアニン系色素（日本触媒社製イーエクスカラー-801K）を0.30重量%、ジインモニウム系色素（日本化薬社製IRG022）4.50重量%、アントラキノン系可視吸収色素（大日精化工業社製色素A）0.10重量%をテトラヒドロフランに溶解し、125μmのポリエステルフィルム（東洋紡社製コスマシャインA4100）上にコーティング法にて5μmの吸収層を形成した。

【0097】このパネルのTrは91%と良好だった。また、Tvは64%と透過性は良好であった。色調は青みを帯びたグレーであり良好であった。また1000時間後において耐熱試験保持率R₁₀₀₀も99.0%と良好であった。

【0098】実施例6

(1) 実施例1の(1)で得られたフルオレン系共重合ポリエステルにおいてDMTの代わりに2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステルを、BPEFの代わりに2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-3-メチルベンタン（一般式(6)においてR28はエチレン、R29はメチル基、R30は2-メチルプロピル基、R31～R34は水素原子MIBKE）を用いて通常の溶融重合で系共重合ポリエステル(MIBKE=70mol%)を得た。その共重合ポリエステルは分子量Mw=60000、ガラス転移温度Tg=100°Cであった。

【0099】(2) 実施例6(1)で得られた共重合ポリエステルに対してニッケル、ビス1, 2-ジフェニル-1, 2-エテンジチオラト（みどり化学社製MIR101）を1.40重量%、フタロシアニン系色素（日本触媒社製イーエクスカラー-801K）を0.80重量%、フタロシアニン系色素（日本触媒社製イーエクスカラー-803K）を0.60重量%、ジインモニウム系色素（日本化薬社製IRG022）5.60重量%、アントラキノン系可視吸収色素（大日精化工業社製色素A）0.10重量%をテトラヒドロフランに溶解し、125μmのポリエステルフィルム（東洋紡社製コスマシャインA4100）上にコーティング法にて6μmの吸収層を形成した。

【0100】このパネルのTrは91%と良好だった。また、Tvは64%と透過性は良好であった。色調は青みを帯びたグレーであり良好であった。また1000時間後において耐熱試験保持率R₁₀₀₀も99.0%と良好であった。

【0101】実施例7

(1) 実施例1の(1)で得られたフルオレン系共重合ポリエステルにおいてDMTの代わりに2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル/DMT=7/3(モル比)を、BPEFの代わりに1, 1-ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサン（一般式(2)においてR6はエチレン、R7～R11は水素原子、Ze）を用いて通常の溶融重合で系共重合ポリエステル(Ze=70mol%)を得た。その共重合ポリエステルは分子量Mw=58000、ガラス転移温度Tg=112°Cであった。

【0102】(2) 実施例7(1)で得られた共重合ポリエステルに対してニッケル、ビス1, 2-ジフェニル-1, 2-エテンジチオラト(みどり化学社製MIR101)を1.40重量%、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー801K)を0.80重量%、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)を0.60重量%、ジインモニウム系色素(日本化薬社製IRG022)5.60重量%、アントラキノン系可視吸収色素(大日精化工業社製色素A)0.10重量%をテトラヒドロフランに溶解し、125 μm のポリエステルフィルム(東洋紡社製コスマシャインA4100)上にコーティング法にて6 μm の吸収層を形成した。

【0103】かくして得られたフィルムの色相は実施例2とほぼ同じであり、耐熱試験保持率R₁₀₀₀も98.4%と良好であった。

【0104】実施例8

実施例1(1)で得られたフルオレン系共重合ポリエステルに対してニッケル、ビス1, 2-ジフェニル-1, 2-エテンジチオラト(みどり化学社製MIR101)を1.80重量%、アントラキノン系可視吸収色素(大日精化工業社製色素A)0.48重量%、アゾ系色素(オリエント化学社製RED3320)0.18重量%をテトラヒドロフランに溶解し、125 μm のポリエステルフィルム(東洋紡社製コスマシャインA4100)上にコーティング法にて5 μm の吸収層を形成した。このフィルムにアクリル系接着剤((株)きもと社製キモテクト用粘着材)をコーティングして多層フィルムとし*

	条件	結果	
		色調	PDPフィルターとしての可否
実施例2	MI=1.40wt%, IK=0.80wt%, 3K=0.60wt%, IR=5.60wt%, AQ=0.10wt%	ニュートラルグレー	可
実施例5	MI=1.50wt%, IK=0.30wt%, 3K=0wt%, IR=4.50wt%, AQ=0.60wt%	ブルーイッシュグレー	可
比較例1	MI=1.40wt%, IK=0.80wt%, 3K=0.60wt%, IR=5.60wt%, AQ=0wt%	グリニッシュグレー	否

ポリマーは実施例2で示した本発明のポリマー(BPEF70m o 1%)
 MI: ニッケル、ビス1, 2-ジフェニル-1, 2-エテンジチオラト(みどり化学社製MIR101)
 IK: フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー801K)
 3K: フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)
 IR: ジインモニウム系色素(日本化薬社製IRG022)
 AQ: アントラキノン系可視吸収色素(大日精化工業社製色素A)
 (ポリマー-バインダーに対する重量%)

【0110】表1は同一ポリマーを用い色調補正用可視吸収色素がある場合とない場合の色調の比較及びPDPフィルターとしての可否を示し、色調補正用可視吸収色素を加えた場合良好な色調のものが得られた。複数の色※

*た。更にこのフィルムを近赤外線反射能と電磁波吸収能を有する透明導電性ガラス(酸化亜鉛/銀/酸化亜鉛/銀/酸化亜鉛の層を多層蒸着したガラス。吸収スペクトル特性は図3に示す。)と貼り合わせて図1Bの形態をとる近赤外線遮断多層パネルが得られた。

【0105】このパネルのTrは91%と良好だった。また、Tvは6.2%と透過性は良好であった。このパネルの分光特性を図4に示す。色調はニュートラルグレーであり、1000時間後においても耐熱試験保持率R₁₀₀₀は98.0%と高い値だった。

【0106】比較例2

実施例2バインダーポリマーの代わりに可溶性ブチラル樹脂(電気化学工業社製デンカブチラル830K)を用いて同様の色素組成のフィルムを作成したが、耐熱試験において劣化が認められ、48時間後の耐熱試験保持率R₄₈は88.8%であった。透過率スペクトルの経時変化を図5に示す。

【0107】比較例3

実施例2バインダーポリマーの代わりに可溶性ポリエス20テル樹脂(東洋紡社製バイロンRV200)を用いて同様の色素組成のフィルムを作成したが、耐熱試験において劣化が認められ、40時間後の耐熱試験保持率R₄₀は68.2%であった。

【0108】以上の実施例、比較例の結果を表1~4にまとめる。

【0109】

【表1】

※素を添加することは色調調整上必須である。

【0111】

【表2】

	条件	結果
	ポリマー	耐熱試験保持率R _t
実施例2	本発明 (DMT/EG/BPEF=10/3/7 BPEF70mol%)	R _t 200=99.0
比較例2	ブチラール系 830K	R _t 48=88.8
比較例3	ポリエステル系 R _t 200	R _t 40=68.2

色素組み合わせは実施例2と同じ

【0112】表2は透明な高分子樹脂としての共重合ポリエステルと色素を組み合わせた本発明の場合と市販ポリマーと色素を組み合わせた場合の耐熱試験保持率R_t*いることが解る。リエスルと色素を組み合わせた本発明の場合と市販ポリマーと色素を組み合わせた場合の耐熱試験保持率R_t10【0113】リエスルと色素を組み合わせた場合の耐熱試験保持率R_t【表3】

の比較を示す。本発明のフィルムが高い安定性を有して*

	条件	結果	
	ポリマー	色調	耐熱試験保持率R _t
実施例2	本発明 (DMT/EG/BPEF=10/3/7 BPEF70mol%)	ニュートラルグレー	R _t 1200=99.0
実施例6	本発明 (DMT/EG/MIBKE=10/3/7 MIBKE70mol%)	ニュートラルグレー	R _t 1000=99.0
実施例7	本発明 (DMT/EG/Ze=10/3/7 Ze70mol%)	ニュートラルグレー	R _t 1000=98.4

色素組み合わせは実施例2と同じ

【0114】表3は透明な高分子樹脂としての共重合ポリエスルでジオール成分が違う場合の色調、耐熱試験保持率R_tの比較を示す。透明な高分子樹脂としての共重合ポリエスルでジオール成分が違う本発明のフィルムが高い安定性を有していることが解る。リエスルでジオール成分が違う場合の色調、耐熱試験保持率R_tの比較を示す。透明な高分子樹脂としての共重合ポリエスルでジオール成分が違う本発明のフィルムが高い安定性を有していることが解る。

重合ポリエスルでジオール成分が違う本発明のフィルムが高い安定性を有していることが解る。

※ムが高い安定性を有していることが解る。

【0115】

【表4】

	条件	結果	
	ポリマー	色調	耐熱試験保持率R _t
実施例2	本発明 (DMT/EG/BPEF=10/3/7 BPEF70mol%)	ニュートラルグレー	R _t 1200=99.0
実施例3	本発明 (DMT/EG/BPEF=10/8/2 BPEF20mol%)	ニュートラルグレー	R _t 1000=99.8
実施例4	本発明 (DMT/EG/BPEF=10/1/9 BPEF90mol%)	ニュートラルグレー	R _t 1000=98.6

色素組み合わせは実施例2と同じ

【0116】表4は透明な高分子樹脂としての共重合ポリエスルでBPEFの含有モル比が違う場合の色調、耐熱試験保持率R_tの比較を示す。透明な高分子樹脂としての共重合ポリエスルでBPEFの含有モル比の異なる本発明のフィルムが高い安定性を有していることが解る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の近赤外線吸収パネルの一例を表す図である。

【図2】Aは実施例1の分光透過特性および加熱試験結果である。

【図3】酸化亜鉛／銀／酸化亜鉛／銀／酸化亜鉛の層を多層蒸着したガラス分光透過特性である。

★【図4】実施例8のパネルの分光透過特性である。

【図5】比較例2の分光透過特性および加熱試験結果である。

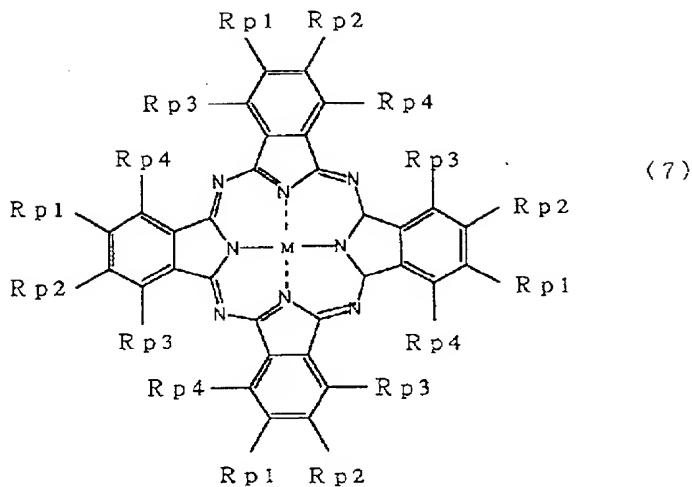
【符号の説明】

- 1 反射防止層
- 2 透明な樹脂又はガラスからなる形状保持層
- 3 電磁波吸収層および近赤外線吸収層を兼ねた蒸着層
- 4 コーティング法によって、成膜された近赤外線吸収フィルム
- 5 キャスト法により作成された近赤外線吸収フィルム又はパネル

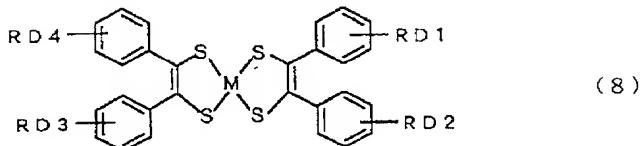
【化18】

★

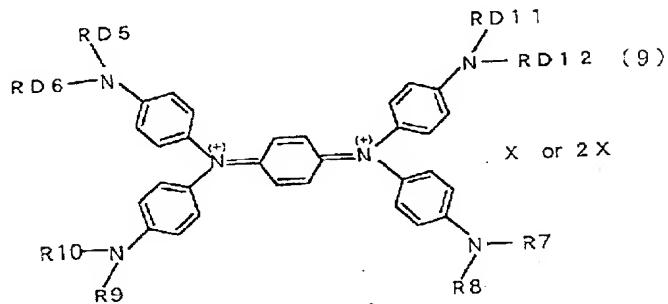
29



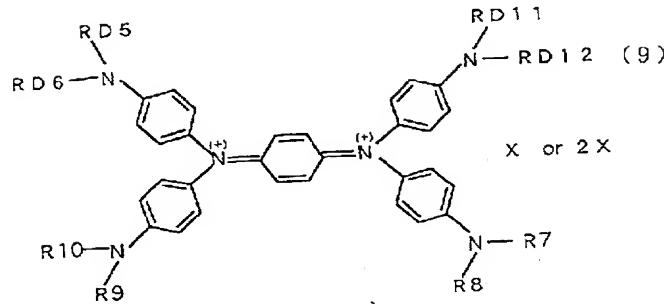
【化16】



【化9】

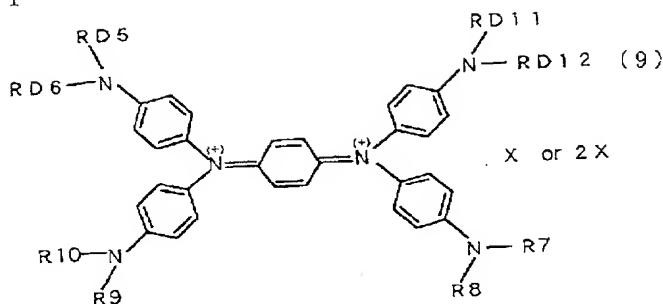


【化17】



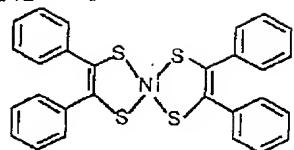
【化22】

3 1

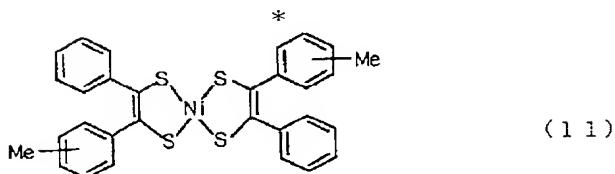


3 2

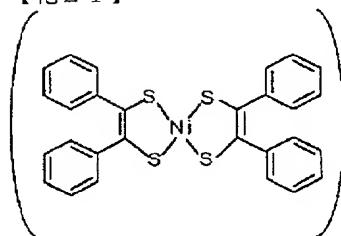
【化 19】



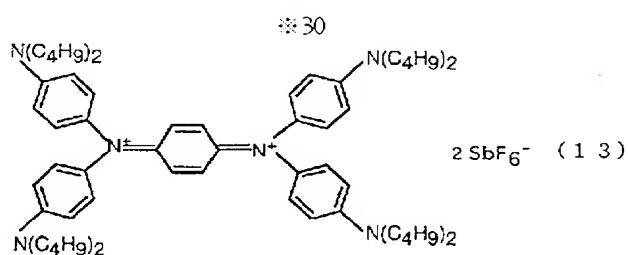
* 【化 20】



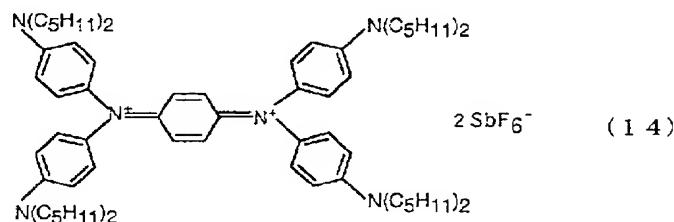
【化 21】



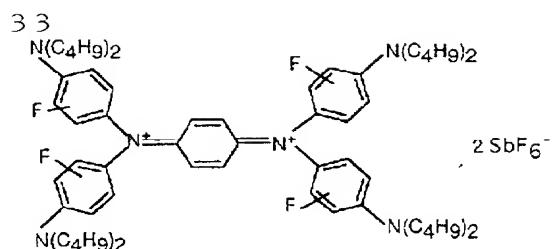
※【化 23】



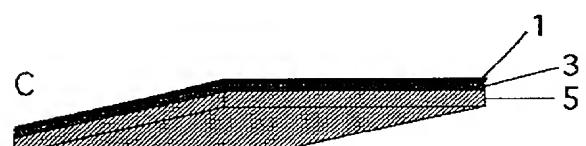
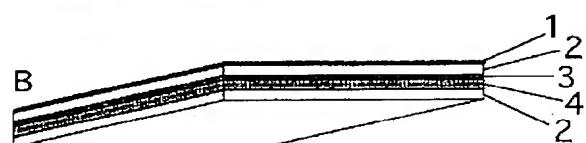
【化 24】



【化 25】

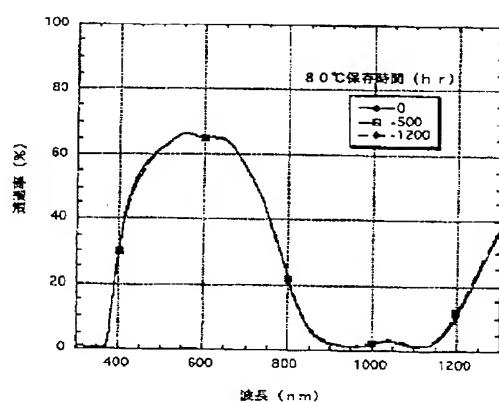


【図 1】

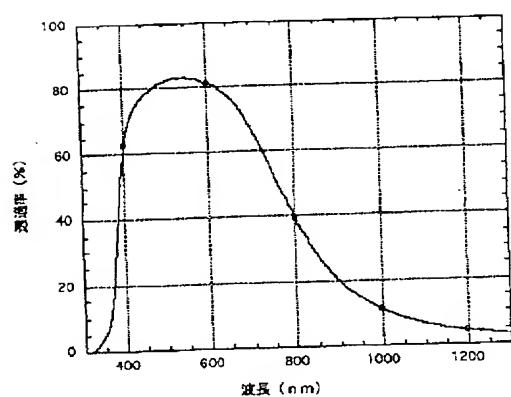


【図 2】

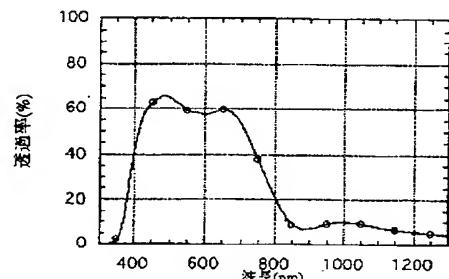
A実施例 1 で作製した多層パネルの吸収スペクトル
 80°C 初期 (0 h)、500 時間後、1200 時間後



【図 3】

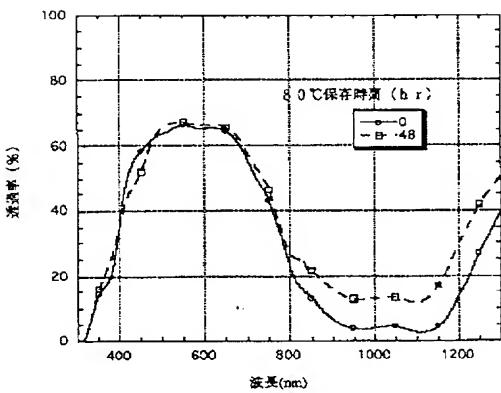


【図 4】



【図5】

比較例2の80℃での吸収スペクトルの経時変化
初期(0 h)、48時間後(48 h)



フロントページの続き

(51) Int.C1. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 67/03		C 0 8 L 67/03
C 0 9 K 3/00	1 0 5	C 0 9 K 3/00
// C 0 8 G 63/19		C 0 8 G 63/19
63/672		63/672
		1 0 5